

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204600

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C23C 2/26

C23C 2/06

C23C 2/28

(21)Application number : 09-022055

(71)Applicant : NKK CORP

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.01.1997

(72)Inventor : HASHIMOTO SATORU

SAKURAI MICHITAKA

INAGAKI JUNICHI

YAMASHITA MASAOKI

KAWAGUCHI HIROSHI

(54) GALVANNEALED STEEL SHEET EXCELLENT IN ADHESION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a galvanized steel sheet capable of producing excellent adhesion even in the case where baking finish is applied at low temp. after respective overlapping parts of mutual steel sheets are joined with an adhesive and also capable of manufacture at a low cost.

SOLUTION: This steel sheet is a galvanized steel sheet where a galvanizing layer of 7-20wt.% Fe content is formed at least on one side of the steel sheet. In the surface of the plating layer, a part where the ratio between Al_2O_3 concentration and ZnO concentration, $[Al_2O_3/ZnO]$, exceeds 0.85 and a part where the above ratio, $[Al_2O_3/ZnO]$, is below 0.85 are present as a mixture, and the average concentration of Al_2O_3 and the average concentration of ZnO are regulated to 5-50mol%, and 15-95mol%, respectively. Moreover, it is desirable that the ratio between the average concentration of Al_2O_3 and the average concentration of ZnO, $[Al_2O_3/ZnO]$, is regulated to 0.05-1.5. It is more desirable that the area ratio of a part, where Al_2O_3 concentration is 5-35mol% and ZnO concentration is 20-95mol%, comprising in the surface of the plating layer is regulated to 25-80%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.01.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3254160
[Date of registration] 22.11.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP410204600A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10204600 A

TITLE: GALVANNEALED STEEL SHEET EXCELLENT IN ADHESION

PUBN-DATE: August 4, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HASHIMOTO, SATORU

SAKURAI, MICHITAKA

INAGAKI, JUNICHI

YAMASHITA, MASAOKI

KAWAGUCHI, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NKK CORP

N/A

TOYOTA MOTOR CORP

N/A

APPL-NO: JP09022055

APPL-DATE: January 21, 1997

INT-CL (IPC): C23C002/26, C23C002/06, C23C002/28

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a galvanized steel sheet capable of producing excellent adhesion even in the case where baking finish is applied at low temp. after respective overlapping parts of mutual steel sheets are joined with an adhesive and also capable of manufacture at a low cost.

SOLUTION: This steel sheet is a galvanized steel sheet where a galvanizing layer of 7-20wt.% Fe content is formed at least on one side of the steel sheet. In the surface of the plating layer, a part where the ratio between $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ concentration and ZnO concentration, $[\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}]/[\text{ZnO}]$, exceeds 0.85 and a part where the above ratio, $[\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}]/[\text{ZnO}]$, is below 0.85 are present as a mixture, and the average concentration of $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ and the average concentration of ZnO are regulated to 5-50mol%, and 15-95mol%, respectively. Moreover, it is desirable that the ratio between the average concentration of $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ and the average concentration of ZnO, $[\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}]/[\text{ZnO}]$, is regulated to 0.05-1.5. It is more desirable that the area ratio of a part, where $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ concentration is 5-35mol% and ZnO concentration is 20-95mol%, comprising in the surface of the plating layer is regulated to 25-80%.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which the alloying hot-dip-zincing layer of a steel plate whose Fe content is 7 - 20 % of the weight at least at an one side side was formed. Said alloying hot-dip-zincing layer front face While the part and 0.85 or less part into which the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration exceeds 0.85 are intermingled The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which the average concentration of aluminum 2O3 excelled [average concentration / of 5-50 mol% and ZnO] in the adhesive property characterized by 15-95-mol being %.

[Claim 2] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the adhesive property according to claim 1 characterized by the ratios [aluminum2O3/ZnO] of the average concentration of aluminum 2O3 of an alloying hot-dip-zincing layer front face and the average concentration of ZnO being 0.05-1.5.

[Claim 3] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the adhesive property according to claim 1 or 2 characterized by the rate of area which 2Oaluminum3 concentration is 5-35-mol% in an alloying hot-dip-zincing layer front face, and ZnO concentration occupies on the plating layer front face of a 20-95-mol the part it is [part] % being 25 - 80%.

[Claim 4] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the adhesive property according to claim 1 or 2 characterized by the rate of area occupied on the plating layer front face of a part whose 2Oaluminum3 concentration is 5-35-mol% in an alloying hot-dip-zincing layer front face and, whose ZnO concentration is 20-95-mol%, whose ratios [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration are 0.05-0.85 being 25 - 80%.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the adhesive property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in corrosion resistance, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is widely used as a surface treated steel sheet for automobile car bodies. In the assembly operation of the automobile car body which used such an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, although spot welding has been used for junction of the piled-up alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of two sheets in the former, junction by adhesives has come to be performed instead of spot welding in recent years for the purpose of the improvement of reduction of the number of welding RBIs, corrosion resistance, vibration-deadening nature, etc., etc. The heat-curing mold adhesives generally hardened as adhesives for such junction in the printing process of the electrodeposition paint which is degree process are used. On the other hand, about the coating applied to an automobile car body etc., in order to plan cost reduction and to reduce CO₂ emissions from a viewpoint of the cure against earth environment, the electrodeposition paint of a low-temperature printing mold is developed, and the stoving temperature of a coating has low-temperature-ized conventionally by use of this low-temperature printing mold electrodeposition paint. However, if stoving temperature low-temperature-izes in this way, the problem that the adhesive property of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet at the time of using adhesives is inferior compared with it of cold rolled sheet steel will arise.

[0003] As an approach of solving such a problem and raising the adhesive property of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, for example, in a JP,4-131386, A official report aluminum or aluminum alloy-plating layer is formed in the upper layer of the hot-dip-zincing layer formed on the steel plate side. The technique which forms the Zn-Fe-aluminum system alloy-plating layer whose Fe content is 7 - 20 % of the weight on a steel plate side by performing alloying processing on it (It is hereafter called the conventional technique 1) Moreover, to JP,3-215685, A After forming Fe or Fe system alloy layer in the upper layer of the alloying hot-dip-zincing layer formed on the steel plate side, the technique (henceforth the conventional technique 2) which forms the enveloping layer of metals, such as Cu and nickel, or an alloy is indicated. Moreover, after removing the impurity or initial oxide which consists of aluminum 2O₃ which contained in the JP,6-10156, A official report the phosphate currently generated by the thickness of about 5-20nm on the front face of the hot-dip-zincing layer formed on the steel plate side, a silicate, etc., or ZnO, the technique (henceforth the conventional technique 3) which carries out the reconstitution of the oxide layer which consists of aluminum 2O₃ and ZnO 1nm or more of thickness is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the trouble **** following on the above-mentioned conventional technique. First, the conventional technique 1 forms aluminum or aluminum

alloy-plating layer in the upper layer of the hot-dip-zincing layer on a steel plate side, and since it is what performs alloying processing to after an appropriate time, a plating maximum surface serves as aluminum system oxide film. For this reason, sufficient adhesive property is not acquired, and in high-melting, moreover, since electric conductivity is low, aluminum system oxide film has the fault of being inferior also to the continuation RBI nature in spot welding. Moreover, in order to make a plating layer into two-layer structure, a manufacturing cost is high and is not practical.

[0005] Moreover, in order that the conventional technique 2 may also make a plating layer a three-tiered structure, a manufacturing cost is high and this is not practical, either. Furthermore, since the process which removes the impurity which exists in a hot-dip-zincing layer front face, and an initial oxide is required for the conventional technique 3, its manufacturing cost is high and it is not practical. [of this] Therefore, the trouble of the conventional technique which was mentioned above is solved, the adhesive property which was excellent even when paint printing was carried out at low temperature after joining the superposition section of steel plates with adhesives is acquired, and the purpose of this invention is to offer the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which can moreover be manufactured to low cost.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In joining an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with adhesives, the exfoliation gestalt for a joint poses a problem with bond strength. As an exfoliation gestalt for a joint, three gestalten of the exfoliation (cohesive failure) inside adhesives, the exfoliation (interfacial peeling) by adhesives and the plating steel plate interface, and the destruction by the side of a plating steel plate can be considered. Among these, since the steel plate side is covered with adhesives, the exfoliation gestalt of corrosion resistance for a joint is good in the case of the cohesive failure inside adhesives.

[0007] When the peel strength of adhesives / plating steel plate interface is low compared with the cohesive failure reinforcement inside adhesives, interfacial peeling happens. If such interfacial peeling happens, in order that sufficient bond strength may no longer be obtained and a metal may expose a stripped plane, the problem of corrosion resistance deteriorating will arise. This interfacial peeling tends to happen compared with cold rolled sheet steel, therefore an adhesive property is inferior in an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. Since the cohesive failure reinforcement of adhesives is influenced by the property of the adhesives itself, it is improvable by selecting adhesives, but since interface destruction is influenced by the property of a plating steel plate front face, the improvement from a plating steel plate side is needed. If the peel strength of adhesives / plating steel plate interface and the cohesive failure reinforcement of adhesives are higher than the disruptive strength of the plating layer / ferrite interface of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet on the other hand when adhesives with high bond strength level are used, the destruction by the side of a steel plate will arise. However, the destruction by the side of such a steel plate is a problem inside an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (a ferrite, or a plating layer / ferrite interface), or is the problem of adhesives selection, and since it is not the problem of the description of a plating steel plate front face, it is outside the object of this invention as a technical problem.

[0008] this invention persons considered relation between the gestalt (a presentation and description) of the plating layer front face of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and an adhesive property (adhesive property related to said interfacial peeling), consequently acquired the following knowledge. Heat-treatment for alloying is performed and a common alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is manufactured by subsequently carrying out temper rolling, after being immersed in the zinc bath containing fused aluminum. Thus, the manufactured alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the pure plating front face where aluminum oxide (aluminum 2O3) and Zn oxide (ZnO), and Metals Zn and Fe exist except for C which adheres by contamination. The part in which the thickness of an oxide is as thin as less than 2nm, there are comparatively many metals Zn and Fe, and this plating front face exists while the abundance ratio (aluminum2O3/ZnO) of aluminum2O3 and ZnO exceeds 0.85 to that part and a part with the as thick thickness of an oxide as about 2-40nm exists exists at about 25 - 80% of a rate to a whole surface product.

[0009] Why the thickness of the oxide on the front face of plating is uneven as mentioned above Since an alloying rate changes with parts of a steel plate, if an ununiformity arises in plating thickness and temper rolling is performed to this in the alloying process of iron and zinc by alloying processing Since the distraction of the oxide is carried out in the part (this part is hereafter called "part for the height" on the facilities of explanation) from which a plating layer is thick and serves as convex, that thickness becomes thin. In the part (this part is hereafter called "concave part" on the facilities of explanation) from which the thickness of a plating layer is thin and serves as a concave on the other hand, since the distraction of the oxide is seldom carried out, it is because a thick oxide remains. Moreover, compared with a part for the height, the above-mentioned concave part has large surface roughness, and usually has the surface roughness which is about 0.5-2.5 micrometers of Ra.

[0010] The following facts became clear as a result of advancing research further based on such a fact. (1) If the adhesive property of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is greatly governed by the presentation, the concentration especially 2Oaluminum3 concentration, and ZnO concentration of an oxide of a plating layer front face and aluminum 2O3 exists in a plating layer front face mostly, an adhesive property will deteriorate, and on the other hand, if ZnO exists mostly, an adhesive property will improve conversely. Therefore, if 2Oaluminum3 concentration of a plating layer front face is reduced fundamentally and ZnO concentration is increased in one side, the adhesive property of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet will improve.

(2) Although a part for the height with the thin thickness of an oxide and the concave part which 2Oaluminum3 concentration is high and the oxide generated thickly are shown in the general plating layer front face of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet as mentioned above Among these, an oxide is able to control a presentation and concentration of an oxide from the first about a part for the thin height also with 2Oaluminum3 low concentration. And since this part occupies about 25 - 80% at the rate of area to a plating layer front face, it can improve an adhesive property effectively by controlling the oxide presentation and concentration for this height, and reducing 2Oaluminum3 concentration, and increasing ZnO concentration.

[0011] (3) On the other hand, although presentation of an oxide and control of concentration can hardly be performed about the concave part in which the oxide exists thickly from the first, compared with a part for the height, this concave part has large surface roughness, and can expect the adhesive improvement using this surface roughness. That is, since adhesives will turn to the uneven part of the split face on the front face of plating if the surface roughness of a plating layer is large, an effectual adhesion area becomes high, and this contributes to adhesive improvement. The configuration by which this invention was made based on the above knowledge, and it is characterized [the] is as follows.

[0012] (1) It is the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which the alloying hot-dip-zincing layer of a steel plate whose Fe content is 7 - 20 % of the weight at least at an one side side was formed. While the part and 0.85 or less part into which the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration exceeds 0.85 are intermingled, said alloying hot-dip-zincing layer front face The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which the average concentration of aluminum 2O3 excelled [average concentration / of 5-50 mol% and ZnO] in the adhesive property characterized by 15-95-mol being %.

(2) The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which was excellent in the adhesive property characterized by the ratios [aluminum2O3/ZnO] of the average concentration of aluminum 2O3 of an alloying hot-dip-zincing layer front face and the average concentration of ZnO being 0.05-1.5 in the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of the above (1).

[0013] (3) the above (1) or the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of (2) -- setting -- an alloying hot-dip-zincing layer front face -- setting -- aluminum2O3 concentration -- 5 - 35-mol% -- and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the adhesive property characterized by the rate of area which ZnO concentration occupies on the plating layer front face of a 20 - 95-mol the part it is [part] % being 25 - 80%.

(4) the above (1) or the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of (2) -- setting -- an alloying hot-dip-zincing layer front face -- setting -- aluminum2O3 concentration -- 5 - 35-mol% -- and the alloying

hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the adhesive property characterized by the rate of area occupied on the plating layer front face of a part whose ZnO concentration is 20 - 95-mol%, and whose ratios [aluminum2O3/ZnO] of aluminum2O3 concentration and ZnO concentration are 0.05-0.85 being 25 - 80%.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the detail and the reason for limitation of this invention are explained. After an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet gives hot dip zincing to a material steel plate in this invention, it is the steel plate of a steel plate which made the alloying hot-dip-zincing layer form in an one side side at least by performing alloying processing. In addition, one sort of elements, such as B, C, P, Mg, Mn, Ti, Si, Sb, Bi, Pb, and W, or two sorts or more may be made to contain in an alloying hot-dip-zincing layer for the purpose of corrosion resistance or other improvement in the engine performance. The part into which, as for an alloying hot-dip-zincing layer front face, the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration exceeds 0.85, i.e., a part with aluminum2O3 very high concentration, 0.85 or less part is intermingled by the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration. Among these, it is equivalent to the concave part which the part into which the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration exceeds 0.85 mentioned above, and equivalent to a part for the height which the other part (a ratio [aluminum2O3/ZnO] is 0.85 or less part) mentioned above. Usually, the amount of this height occupies about 25 - 80% at the rate of area in a plating layer front face.

[0015] By this invention, in order to raise the ZnO concentration in a part for the above-mentioned height and to reduce 2Oaluminum3 concentration, the minimum of the average concentration of 50-mol% and ZnO is specified for the upper limit of the average concentration of aluminum 2O3 in a plating layer front face as 15-mol%. Since 2Oaluminum3 concentration in a part for the above-mentioned height is too high when the average concentration of aluminum 2O3 of a plating layer front face exceeds 50-mol%, the improvement effect of the adhesive strength in the adhesives / plating layer interface by reduction-izing of 2Oaluminum3 concentration is not fully acquired, but an adhesive property is inferior. Similarly, less than [15mol%], since ZnO concentration [in / in the average concentration of ZnO of a plating layer front face / a part for the above-mentioned height] is inadequate, the improvement effect of the adhesive strength between the adhesives / plating layer interface by ZnO is not fully acquired, but an adhesive property is inferior also in this case. Thus, an adhesive property falls by existence of aluminum 2O3 in a plating layer front face, and although the reason whose adhesive property improves by existence of ZnO in one side is not necessarily clear, it is thought that chemical bond force, such as hydrogen bond force of adhesives / plating layer interface and intermolecular force, has influenced.

[0016] On the other hand, in alloying hot dip zincing, since aluminum added in the plating layer in order to control Fe content in a plating layer condenses as an oxide on a front face, it cannot perform controlling 2Oaluminum3 concentration of a plating layer front face less than [5mol%], and controlling ZnO concentration in the range of 95mol% ** as a matter of fact. In this invention, the average concentration of 5-50-mol% and ZnO is limited for the average concentration of aluminum 2O3 of an alloying hot-dip-zincing layer front face to the 15-95-mol range of % from the above reason, respectively.

[0017] As mentioned above, the concave part (part into which the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration exceeds 0.85) with 2Oaluminum3 very high concentration exists in the alloying hot-dip-zincing layer front face, and since 2Oaluminum3 concentration also has [that it exists unescapable] an expensive oxide with this part thick from the first, the presentation of an oxide like a concave part and the control of concentration which were mentioned above can hardly be performed. However, this concave part has large surface roughness compared with a part for the height, and the adhesive improvement operation by this surface roughness is acquired. That is, since adhesives will turn to the uneven part of the split face on the front face of plating if the surface roughness of a plating layer is large, an effectual adhesion area becomes high, and this contributes to adhesive improvement. Therefore, in the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this

invention, even if the concave part with such 2Oaluminum3 very high concentration exists in the plating layer front face, an adhesive property high as a whole is securable.

[0018] Moreover, in this invention, an adhesive property can be made still better by making the ratio [aluminum2O3/ZnO] of the average concentration of aluminum 2O3, and the average concentration of ZnO into the range of 0.05-1.5. By 1.5 **, considering the viewpoint of raising an adhesive property more, the rate of an abundance ratio of ZnO which has the operation which raises an adhesive property to aluminum 2O3 which checks an adhesive property becomes inadequate relatively, and, as for the more excellent adhesive property, the ratio [aluminum2O3/ZnO] of the average concentration of aluminum 2O3 and the average concentration of ZnO is not obtained. On the other hand, since aluminum 2O3 exists in a plating layer front face unescapable including the above-mentioned concave part, it cannot perform making the ratio [aluminum2O3/ZnO] of the average concentration of aluminum 2O3, and the average concentration of ZnO less than into 0.05 as a matter of fact.

[0019] Furthermore, in order to acquire the outstanding adhesive property, it is desirable to control still more preferably 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration of a plating layer front face in the gestalt of the following ** at the gestalt of the following ** in addition to the conditions mentioned above.

** In an alloying hot-dip-zincing layer front face In a being [the rate of area which 2Oaluminum3 concentration is 5-35 mol%, and ZnO concentration occupies on the plating layer front face of a 20-95 mol the part it is / part / % / 25 - 80%] ** alloying hot-dip-zincing layer front face 2Oaluminum3 concentration -- 5-35-mol% -- thing [0020 [and] whose rate of area occupied on the plating layer front face of a part whose ZnO concentration is 20-95-mol%, and whose ratios [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration are 0.05-0.85 is 25 - 80% --] These **s and ** specify the more desirable gestalt for the height described previously, and specify reduction-izing of the 2Oaluminum3 concentration, and reservation of ZnO concentration about a part for the height which occupies 25 - 80% at the rate of area of the average concentration of aluminum 2O3 of the whole steel plate side, and not only the average concentration of ZnO but an alloying hot-dip-zincing layer front face mentioned above. Since there are too few rates of surface ratio for the height the rate of area which the above-mentioned ** and ** specify is 2Olow aluminum3 concentration, and is [for] high ZnO concentration at less than 25%, the improvement effect of the adhesive strength according a part for the height to low aluminum2O3 concentration-ization and forming high ZnO concentration becomes inadequate, and the more excellent adhesive property is not acquired. Also as for the rate of area which specifies the rate of area occupied on the other hand on the plating layer front face for the height which can control a presentation and concentration of an oxide by the above-mentioned ** and ** since 80% is an upper limit, 80% serves as an upper limit inevitably.

[0021] Moreover, when 2Oaluminum3 concentration for the height exceeds 35-mol%, the improvement effect of the adhesive strength in the adhesives / plating layer interface by reduction-izing of 2Oaluminum3 concentration is not fully acquired, but an adhesive property is inferior. Similarly, less than [20mol%], the improvement effect of the adhesive strength between adhesives / plating layer interface according [the ZnO concentration for the height] to ZnO is not fully acquired, but an adhesive property is inferior also in this case. On the other hand, about the minimum of 2Oaluminum3 concentration, and the upper limit of ZnO concentration, as stated previously, 2Oaluminum3 surface concentration cannot be controlled less than [5mol%], and ZnO concentration cannot be controlled by alloying hot dip zincing in the range of 95mol% **.

[0022] Furthermore, the improvement effect superior to adhesive one is expectable by being contingent [on the ratios [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration being 0.05-0.85 like the above-mentioned **]. If the ratio [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration exceeds 0.85, considering the viewpoint of raising an adhesive property more, the rate of an abundance ratio of ZnO which has the operation which raises an adhesive property to aluminum 2O3 which checks an adhesive property will become inadequate relatively, and the more excellent adhesive property will not be acquired. On the other hand, since aluminum 2O3 exists unescapable also in a part for the height, it cannot perform making the ratio [aluminum2O3/ZnO] of

2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration less than into 0.05 as a matter of fact.

[0023] Fe content of the plating layer of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is made into 7 - 20 % of the weight. Since a pure zinc layer (eta phase) remains [the iron content in a plating layer] on a plating layer front face at less than 7 % of the weight, as a result of the flaking of a plating layer arising at the time of press forming and coefficient of friction's rising, press-forming nature deteriorates. On the other hand, if Fe content in a plating layer exceeds 20 % of the weight, in order that gamma phase weak against a steel plate / plating layer interface may generate, at the time of press forming, a plating layer becomes easy to exfoliate and powdering-proof nature deteriorates. As for the coating weight of an alloying hot-dip-zincing layer, it is desirable to consider as the range of 20 - 120 g/m². Corrosion resistance with coating weight sufficient by less than two 20 g/m is not acquired, but on the other hand, if coating weight exceeds 120 g/m², workability, weldability, etc. will deteriorate.

[0024] Various methods of acquiring the presentation (2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration) of an alloying hot-dip-zincing layer front face which this invention specifies have the approach idea ** carry out immersion processing of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet into an oxidizing solution as a typical approach, the approach of cathode-electrolyzing or anode plate electrolysis processing an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and a method of heating an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet under specific conditions. Among these, the processing liquid (water solution) which carried out 0.1-50 g/l extent addition of one sort chosen in an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet from oxidizers, such as a hydrogen peroxide, a chloric acid, a bromic acid, potassium permanganate, and nitrite ion, or the two sorts or more in total is made immersed, and an oxide is made to form in a plating layer front face by the approach immersed into an oxidizing solution in an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. Under the present circumstances, since the amount of oxides formed in a plating layer front face is substantially decided by the concentration of an oxidizer, immersion time amount to processing liquid, etc., it controls these according to the amount of oxides which should be made to form.

[0025] moreover -- the approach according an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to heating -- an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet -- an atmospheric-air ambient atmosphere or oxygen, and ozone -- more than 20vol% -- it heats in the included gas and a desired oxide is made to form in a plating layer front face A temperature requirement which the alloying reaction of a plating layer and a plating steel plate base does not advance too much, and oxidation of a plating layer front face promotes as heating conditions in this case is desirable, and the heating temperature of the range of 350-400 degrees C is recommended from such a viewpoint. Moreover, since the amount of oxides formed in a plating layer front face is substantially decided by oxygen (or ozone) concentration in heating temperature, heating time, and a heating ambient atmosphere etc., it controls these according to the amount of oxides which should be made to form.

[0026] Moreover, the presentation of an alloying hot-dip-zincing layer front face made into the purpose is acquired also by using together two approaches described above. In addition, as for aluminum content under galvanization bath at the time of carrying out hot dip zincing to a steel plate, it is desirable to consider as 0.05 - 0.3 % of the weight. aluminum content under plating bath cannot alloy to homogeneity by ** less than 0.05 % of the weight or 0.3% of the weight, but corrosion resistance, press-forming nature, etc. deteriorate.

[0027] In addition, although especially the approach for measuring 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration of an alloying hot-dip-zincing layer front face which this invention specifies is not limited, such concentration can be measured using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), secondary ion mass spectrometry (SIMS), etc. For example, in measuring by AES, after removing the contamination layer adhering to a front face by Ar ion sputtering, the spectrum of each element which should be measured is measured. Peak resolution of the spectrum of measured aluminum is carried out to the component of aluminum which exists as an oxide, and the component of aluminum which exists as a metal, and peak resolution of the spectrum of measured Zn is similarly carried out to the component of Zn which exists as an oxide, and the component of Zn which

exists as a metal. Relative sensibility factor amendment is performed about the reinforcement of these spectrums, and it asks for the concentration of aluminum₂O₃ and ZnO which exists in a plating layer front face. Moreover, field analysis of the field where aluminum₂O₃ and ZnO exist by specific concentration according to AES comparatively (rate of area) is performed, and it asks by measuring distribution of each oxide.

[0028]

[Example] In hot-dip-zincing Rhine, hot dip zincing and alloying processing were performed to the low carbon aluminum-killed-steel plate of 0.8mm of board thickness on the following conditions, and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet was manufactured.

Plating-bath presentation: aluminum:0.1-0.2% of the weight, it heated in the remainder:Zn plating bath temperature:460 degree-C alloying condition:450-600 degree C temperature requirement, and heating time was adjusted so that Fe content of a plating layer might serve as a predetermined value.

Temper rolling was performed in the range of 5% or less of rates of the distraction using the lab rolling mill to some of these alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheets. In addition, temper rolling was not performed about No.12, No.17, No.19, and No.42-No.47. Subsequently, 350-400-degree C heat-treatment or immersion processing to an oxidizer solution was performed into atmospheric air, and adjustment of 2Oaluminum₃ concentration of a plating layer front face and ZnO concentration was performed. Moreover, about No.31 which are an example of a comparison, and No.32, after carrying out temper rolling, in order to remove the oxide on the front face of plating, immersion processing to an alkali solution was performed, and it heated at 300 degrees C in the ambient atmosphere containing oxygen after an appropriate time.

[0029] Thus, about each obtained test specimen, while measuring aluminum₂O₃ of a plating layer front face, and the concentration of ZnO, measurement of bond strength and adhesive evaluation based on the measured value were performed. The result is shown in Table 1 - 5 with a presentation and concentration of the amount of plating of each test specimen, Fe content of a plating layer, and a plating layer front face. In addition, measurement of 2Oaluminum₃ concentration of a plating layer front face and ZnO concentration, measurement of bond strength, and adhesive evaluation were performed by [as being the following].

[0030] (1) After Ar ion removed the contamination layer which adhered to the front face by the measurement AES of 2Oaluminum₃ concentration of a plating layer front face, and ZnO concentration by sputtering for 0.5 minutes, the spectrum of each element which should be measured was measured. Peak resolution of the spectrum of measured aluminum was carried out to the component of aluminum which exists as an oxide, and the component of aluminum which exists as a metal, and peak resolution of the spectrum of measured Zn was similarly carried out to the component of Zn which exists as an oxide, and the component of Zn which exists as a metal. After performing relative sensibility factor amendment about the reinforcement of these spectrums, it asked for aluminum₂O₃ in a plating layer front face, and the concentration of ZnO except for C and Ar resulting from the contamination seen slightly. In addition, the sputtering rate was 4.5 nm/min, using SiO₂ thin film as a standard sample of a sputtering rate. Moreover, the rate of area of the field where aluminum₂O₃ and ZnO exist by specific concentration scanned the plating front face with the electron beam by which the beam diameter was extracted to 0.5mm in AES, and asked for it by measuring distribution of each oxide.

[0031] (2) As shown in measurement drawing 1 of bond strength, the specimen to which it joined the test specimen (size: 200mmx25mm) of two sheets by minding a 0.15mm spacer among both test specimens as adhesives thickness was set to 0.15mm was created, and printing for 150 degree-Cx 10 minutes was performed to this specimen. About the specimen after this printing, both the test specimens that constitute this were pulled at the rate of 200 mm/min using the tension tester, and the average peel strength at the time of both test specimens exfoliating was measured. In addition, adhesives used ADOHISHIBU for hemming of a vinyl-chloride-resin system. Thus, based on the measured average peel strength, the adhesive property was evaluated as follows.

O : the average peel strength at the time of exfoliation is 3.0kgf(s) / less than 25mm [0032]. : the average peel strength at the time of exfoliation is 7.0kgf(s)/more than 25mmO. : For the average peel strength at

the time of 5.0kgf(s) / 25mm or more, and 7.0kgf / less than 25mmO-exfoliation, the average peel strength at the time of 4.5kgf(s) / 25mm or more, and 5.0kgf / less than 25mm** exfoliation is [the average peel strength at the time of exfoliation] 3.0kgf(s) / 25mm or more, and 4.5kgf / less than [25mm] x. According to Table 1 - 5, No.1-No.13 which are an example of this invention, and the adhesive property which was excellent in No.23-No.41 are acquired. Moreover, the ratios [aluminum2O3/ZnO] of the average concentration of aluminum 2O3 of a plating layer front face and the average concentration of ZnO are 0.05-1.5 also in these examples of this invention. Furthermore in a plating layer front face, 2Oaluminum3 concentration is 5-35-mol%, and ZnO concentration is 20-95-mol%. The adhesive property which was excellent in No.1-No.10 whose rate of area of the part whose ratios [aluminum2O3/ZnO] of 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration are 0.05-0.85 is 25 - 80%, and especially No.23-No.38 is acquired. On the other hand, each of each examples of a comparison with which 2Oaluminum3 concentration and ZnO concentration of a plating layer front face are not satisfied of this invention conditions is inferior in the adhesive property.

[0033]

[Table 1]

表 1

区 分	め っ き 層		め っ き 層 表 面						接 着 性		備考	
	No.	付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X *1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 *2	平均ZnO 濃度 *2	Al ₂ O ₃ /ZnO *3	Y *4	Z *5	評価		接着強度 (kgf/25mm)
本 発 明 例	1	30	11.5	64	34	63	0.54	38	32	○	6.8	—
	2	30	15.8	61	41	43	0.95	42	39	○	5.2	—
	3	45	7.5	52	42	38	1.11	50	46	○	5.3	—
	4	60	7.5	48	28	34	0.82	54	50	○	5.4	—
	5	60	9.7	46	18	20	0.90	56	51	○	5.3	—
	6	60	11.8	38	24	67	0.36	62	58	◎	8.0	—
	7	60	12.8	62	34	65	0.52	40	35	◎	7.0	—
	8	60	17.3	65	44	41	1.07	35	35	○	5.4	—
	9	90	7.5	64	36	45	0.80	38	33	○	5.5	—
	10	90	11.5	28	43	50	0.86	73	69	○	6.5	—
	11	30	11.5	68	42	25	1.68	35	2	○—	4.9	—
	12	60	12.8	71	47	22	2.14	33	5	○—	4.6	—
	13	90	9.7	65	43	27	1.59	35	0	○—	4.8	—

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめっき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率(%)*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめっき層表面に占める面積率(%)[0034]
[Table 2]

表 2

区 分	めつき層		めつき層表面					接着力		備考		
	Na	付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X #1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 #2	平均ZnO 濃度 #2	Al ₂ O ₃ /ZnO #3	Y #4	Z #5		評価	接着強度 (kgf/25mm)
比較例	14	30	7.5	65	52	32	1.63	36	33	△	3.1	—
	15	30	11.5	72	58	27	2.15	28	28	×	2.2	—
	16	45	12.8	71	54	30	1.80	30	27	×	2.8	—
	17	45	17.5	75	62	31	2.00	25	25	×	2.2	—
	18	60	9.7	68	53	24	2.21	33	30	×	2.4	—
	19	60	12.8	78	57	37	1.54	23	18	△	3.1	—
	20	90	12.8	66	53	31	1.71	32	33	×	2.9	—
	21	60	11.8	0	24	67	0.36	100	100	△	4.4	※1
	22	45	12.8	0	26	61	0.43	100	100	△	4.2	※1

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位: mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05～0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

※1 従来技術3に相当する比較例

[0035]

[Table 3]

表 3

区分	No.	めつき層		めつき層表面					接着性		備考	
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X *1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 *2	平均ZnO 濃度 *2	Al ₂ O ₃ /ZnO *3	Y *4	Z *5	評価		接着強度 (kgf/25mm)
本発明例	23	30	7.5	58	24	32	0.77	45	40	◎	8.8	—
	24	30	11.5	64	34	62	0.55	36	36	◎	7.0	—
	25	30	15.8	55	41	43	0.95	43	39	○	5.3	—
	26	45	7.5	48	42	38	1.11	52	48	○	6.5	—
	27	45	11.5	69	42	47	0.88	31	31	○	5.1	—
	28	45	12.8	62	44	47	0.94	38	38	○	6.7	—
	29	45	17.5	48	18	24	0.75	35	28	○	6.1	—
	30	60	7.5	46	28	34	0.82	52	52	◎	8.0	—
	31	60	9.7	65	41	40	1.02	54	54	◎	7.5	—
	32	60	11.5	38	41	54	0.75	35	35	◎	7.8	—
	33	60	11.8	62	38	53	0.71	62	62	◎	9.6	—
	34	60	12.8	56	34	65	0.52	38	38	◎	7.5	—
	35	60	17.3	64	44	41	1.07	44	35	○	6.1	—

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

[0036]
[Table 4]

表 4

区 分	No.	めつき層		めつき層表面						接着性		備考
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X #1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 #2	平均ZnO 濃度 #2	Al ₂ O ₃ /ZnO #3	Y #4	Z #5	評価	接着強度 (kgf/25mm)	
本 発 明 例	36	90	7.5	64	36	45	0.80	36	36	○	6.2	—
	37	90	11.5	38	36	55	0.65	72	72	◎	10.4	—
	38	90	15.8	58	36	46	0.78	41	41	◎	7.6	—
	39	30	11.5	73	42	28	1.49	27	5	○—	4.9	—
	40	60	12.8	75	44	27	1.64	25	6	○—	4.6	—
比 較 例	41	90	9.7	70	43	27	1.59	31	0	○—	4.8	—
	42	30	11.5	81	58	27	2.15	19	18	×	2.4	—
	43	45	17.5	82	54	30	1.80	18	15	×	1.4	—
	44	60	12.8	88	57	37	1.54	12	12	×	2.4	—
	45	60	11.5	82	57	37	1.54	18	18	×	1.3	—
	46	60	17.3	81	53	24	2.21	19	19	×	2.6	—
	47	90	11.5	81	53	31	1.71	19	19	×	2.9	—

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05～0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

[0037]

[Effect of the Invention] It can become [in / since the adhesive property which was excellent even when paint printing was carried out at low temperature after the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention joins the superposition section of steel plates with adhesives, as stated above is shown,

and it is not necessary to prepare the plating layer more than two-layer like the conventional technique moreover, or to perform removal processing of an oxide, manufacture to low cost, can carry out things, and / an automotive application etc. / especially this sake / .] to a very useful material steel plate on industry.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204600

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 2 3 C	2/26	C 2 3 C 2/26
	2/06	2/06
	2/28	2/28

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-22055	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月21日	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72) 発明者	橋本 哲 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	櫻井 理孝 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 苔米地 正敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 鋼板どうしの重ね合せ部を接着剤で接合した後、低温で塗装焼付した場合でも優れた接着性が得られ、且つ低コストに製造可能な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得る。

【解決手段】 所定のFe含有率の合金化溶融亜鉛めっき層を有し、該めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超える部分と0.85以下の部分とが混在するとともに、 Al_2O_3 の平均濃度が5~50mol%、ZnOの平均濃度が15~95mol%であり、好ましくは、 Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~1.5、より好ましくは Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の少なくとも片面側に、Fe含有率が7～20重量%の合金化溶融亜鉛めっき層が形成された合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、前記合金化溶融亜鉛めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超える部分と0.85以下の部分とが混在するとともに、 Al_2O_3 の平均濃度が5～50mol%、ZnOの平均濃度が15～95mol%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05～1.5であることを特徴とする請求項1に記載の接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25～80%であることを特徴とする請求項1または2に記載の接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%であって、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05～0.85である部分のめっき層表面に占める面積率が25～80%であることを特徴とする請求項1または2に記載の接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、耐食性に優れているため自動車車体用表面処理鋼板として広く用いられている。このような合金化溶融亜鉛めっき鋼板を使用した自動車車体の組立作業において、従来では、重ね合わされた2枚の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接合にスポット溶接が用いられてきたが、近年、溶接打点数の削減や耐食性、制振性等の改善を目的として、スポット溶接の代わりに接着剤による接合が行われるようになってきた。このような接合のための接着剤としては、一般に、次工程である電着塗料の焼付工程において硬化する熱硬化型接着剤が使用されている。一方、自動車車体等に適用する塗料に関しては、コスト低減を図り且つ地球環境対策の観点からCO₂排出量を低減するために低温焼付型の電着塗料が開発され、この低温焼付型電着塗料の使用によって、従来よりも塗料の焼付温度が低温化しつつある。しかし、このように焼付温度が低温化すると、接着剤を使用した場合の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性が冷延鋼板のそれに較べて劣るという問題が生

じる。

【0003】 このような問題を解決し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性を向上させる方法として、例えば特開平4-131386公報には、鋼板面上に形成された溶融亜鉛めっき層の上層にAlまたはAl合金めっき層を形成し、その上で合金化処理を施すことによって鋼板面上にFe含有率が7～20重量%のZn-Fe-Al系合金めっき層を形成する技術（以下、従来技術1という）が、また、特開平3-215685号公報には、鋼板面上に形成された合金化溶融亜鉛めっき層の上層にFeまたはFe系合金層を形成した後、Cu、Niなどの金属または合金の被覆層を形成する技術（以下、従来技術2という）が開示されている。また、特開平6-10156公報には、鋼板面上に形成された溶融亜鉛めっき層の表面に5～20nm程度の厚さで生成しているリン酸塩、ケイ酸塩等を含んだ Al_2O_3 やZnOからなる不純物あるいは初期酸化物を除去した後、1nm以上の厚さの Al_2O_3 やZnOからなる酸化物層を再形成する技術（以下、従来技術3という）が開示されている。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の従来技術には以下のような問題点がある。まず、従来技術1は鋼板面上の溶融亜鉛めっき層の上層にAlまたはAl合金めっき層を形成し、しかる後に合金化処理を施すものであるため、めっき最表層がAl系酸化皮膜となる。このため十分な接着性が得られず、また、Al系酸化皮膜は高融点でしかも電気導性が低いために、スポット溶接における連続打点性にも劣るという欠点がある。また、めっき層を2層構造とするために製造コストが高く、実

30 用的ではない。

【0005】 また、従来技術2もめっき層を3層構造とするために製造コストが高く、これも実用的ではない。さらに、従来技術3は溶融亜鉛めっき層表面に存在する不純物や初期酸化物を除去するプロセスが必要であるため製造コストが高く、これも実用的ではない。したがって本発明の目的は、上述したような従来技術の問題点を解決し、鋼板どうしの重ね合せ部を接着剤で接合した後

40 に低温で塗装焼付した場合でも優れた接着性が得られ、しかも低コストに製造することができる合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板を接着剤で接合する場合には、接着強度とともに接合部分の剥離形態が問題となる。接合部分の剥離形態としては、接着剤内部での剥離（凝集破壊）、接着剤とめっき鋼板界面での剥離（界面剥離）およびめっき鋼板側の破壊という3つの形態が考えられる。このうち接合部分の剥離形態が接着剤内部での凝集破壊の場合には、鋼板面が接着剤で覆われているため耐食性は良好である。

50 【0007】 接着剤内部の凝集破壊強度に較べて接着剤

／めっき鋼板界面の剥離強度が低い場合に界面剥離が起こる。このような界面剥離が起こると、十分な接着強度が得られなくなり、また剥離面は金属が露出するために耐食性が劣化する等の問題が生じる。合金化溶融亜鉛めっき鋼板はこの界面剥離が冷延鋼板に較べて起こりやすく、したがって接着性が劣る。接着剤の凝集破壊強度は接着剤自体の性質に左右されるため、接着剤を選定することにより改善することができるが、界面破壊はめっき鋼板表面の性質により左右されるために、めっき鋼板側からの改善が必要となる。一方、接着強度レベルが高い接着剤を用いたとき、接着剤／めっき鋼板界面の剥離強度および接着剤の凝集破壊強度が合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層／地鉄界面の破壊強度より高いと、鋼板側の破壊が生じる。しかし、このような鋼板側の破壊は合金化溶融亜鉛めっき鋼板の内部（地鉄或いはめっき層／地鉄界面）の問題であるか若しくは接着剤選定の問題であり、めっき鋼板表面の性状の問題ではないため、課題としては本発明の対象外である。

【0008】本発明者らは合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層表面の形態（組成及び性状）と接着性（前記界面剥離に関係する接着性）との関係について検討を行い、その結果、以下のような知見を得た。一般の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融したAlを含む亜鉛浴に浸漬された後、合金化のための加熱処理が施され、次いで調質圧延することにより製造される。このようにして製造された合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、汚染によって付着するCを除き、Al酸化物（ Al_2O_3 ）およびZn酸化物（ ZnO ）と金属Zn及びFeが存在する清浄なめっき表面を有している。このめっき表面は、その一部に Al_2O_3 と ZnO との存在比（ Al_2O_3/ZnO ）が0.85を超え、酸化物の厚さが2~40nm程度と厚い部分が存在するとともに、酸化物の厚さが2nm未満と薄く金属ZnやFeが比較的多く存在する部分が全面積に対して25~80%程度の割合で存在している。

【0009】上記のようにめっき表面の酸化物の厚さが不均一である理由は、合金化処理による鉄と亜鉛の合金化過程において、鋼板の部分によって合金化速度が異なるためにめっき厚さに不均一が生じ、これに調質圧延が施されると、めっき層が厚くて凸状となっている部分（以下、説明の便宜上この部分を“凸状部分”という）では酸化物が伸延されるためその厚さが薄くなり、一方、めっき層の厚さが薄くて凹状となっている部分（以下、説明の便宜上この部分を“凹状部分”という）では酸化物はあまり伸延されないため、厚い酸化物が残存してしまうためである。また、上記凹状部分は凸状部分に較べて表面粗さが大きく、通常、 $Ra0.5 \sim 2.5 \mu m$ 程度の表面粗さを有している。

【0010】このような事実に基づきさらに研究を進めた結果、次のような事実が明らかとなった。

(1) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性は、めっき層表

面の酸化物の組成と濃度、特に Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度に大きく支配されており、めっき層表面に Al_2O_3 が多く存在すると接着性は劣化し、一方、 ZnO が多く存在すると接着性は逆に向上する。したがって、基本的にはめっき層表面の Al_2O_3 濃度を低減させ、一方において ZnO 濃度を増大させれば、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の接着性は向上する。

(2) 上述したように、一般の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層表面には、酸化物の厚さが薄い凸状部分と Al_2O_3 濃度が高く酸化物が厚く生成した凹状部分とがあるが、このうち元々酸化物が薄く Al_2O_3 濃度も低い凸状部分については酸化物の組成と濃度を制御することが可能であり、且つこの部分はめっき層表面に対する面積率で25~80%程度を占めることから、この凸状部分の酸化物組成及び濃度を制御して Al_2O_3 濃度を低減させ且つ ZnO 濃度を増大させることにより、接着性を効果的に改善することができる。

【0011】(3) 一方、元々酸化物が厚く存在している凹状部分については酸化物の組成や濃度の制御は殆どできないが、この凹状部分は凸状部分に較べて表面粗さが大きく、この表面粗さを利用した接着性の向上が期待できる。すなわち、めっき層の表面粗さが大きいと接着剤がめっき表面の粗面の凸凹部分に回り込むため実効的な接着面積が高くなり、これが接着性の向上に寄与する。本発明は以上のような知見に基づきなされたもので、その特徴とする構成は以下の通りである。

【0012】(1) 鋼板の少なくとも片面側に、Fe含有率が7~20重量%の合金化溶融亜鉛めっき層が形成された合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、前記合金化溶融亜鉛めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超える部分と0.85以下の部分とが混在するとともに、 Al_2O_3 の平均濃度が5~50mol%、 ZnO の平均濃度が15~95mol%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 上記(1)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度と ZnO の平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~1.5であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0013】(3) 上記(1)または(2)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つ ZnO 濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(4) 上記(1)または(2)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つ ZnO 濃度が20~95mol%であって、 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$

$2\text{O}_3/\text{ZnO}$ が0.05~0.85である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であることを特徴とする接着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき銅板。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細と限定理由について説明する。本発明において合金化溶融亜鉛めっき銅板とは、素材銅板に溶融亜鉛めっきを施した後、合金化処理を施すことにより、銅板の少なくとも片面側に合金化溶融亜鉛めっき層を形成させた銅板である。なお、合金化溶融亜鉛めっき層中には、耐食性や他の性能向上を目的としてB、C、P、Mg、Mn、Ti、Si、Sb、Bi、Pb、W等の元素の1種または2種以上を含む含有させてもよい。合金化溶融亜鉛めっき層表面は、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85を超える部分、つまり Al_2O_3 濃度が極めて高い部分と、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85以下の部分とが混在しており、このうち Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85を超える部分が上述した凹状部分に相当し、それ以外の部分(比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85以下

の部分)が上述した凸状部分に相当する。通常、この凸状部分はめっき層表面における面積率で25~80%程度を占めている。

【0015】本発明では、上記凸状部分におけるZnO濃度を高め、且つ Al_2O_3 濃度を低減させるため、めっき層表面における Al_2O_3 の平均濃度の上限を50mol%、ZnOの平均濃度の下限を15mol%と規定する。めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度が50mol%を超えると、上記凸状部分における Al_2O_3 濃度が高すぎるため、 Al_2O_3 濃度の低減化による接着剤/めっき層界面での接着力の改善効果が十分に得られず、接着性が劣る。同様に、めっき層表面のZnOの平均濃度が15mol%未満では、上記凸状部分におけるZnO濃度が不十分であるため、ZnOによる接着剤/めっき層界面間での接着力の改善効果が十分に得られず、この場合も接着性が劣る。このようにめっき層表面における Al_2O_3 の存在により接着性が低下し、一方においてZnOの存在により接着性が向上する理由は必ずしも明らかでないが、接着剤/めっき層界面の水素結合力や分子間力等の化学結合力が影響しているものと考えられる。

【0016】一方、合金化溶融亜鉛めっきでは、めっき層中のFe含有量を制御するためにめっき層中に添加されたAlが表面に酸化物として濃化するため、めっき層表面の Al_2O_3 濃度を5mol%未満、ZnO濃度を95mol%超の範囲に制御することは事実上できない。以上の理由から本発明では、合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度を5~50mol%、ZnOの平均濃度を15~95mol%の範囲にそれぞれ限定する。

【0017】上述したように合金化溶融亜鉛めっき層表

面には Al_2O_3 濃度が極めて高い凹状部分(Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.85を超える部分)が存在しており、この部分は元々厚い酸化物が不可避免的に存在し且つ Al_2O_3 濃度も高いため、上述した凹状部分のような酸化物の組成や濃度の制御は殆どできない。しかし、この凹状部分は凸状部分に較べて表面粗さが大きく、この表面粗さによる接着性の改善作用が得られる。すなわち、めっき層の表面粗さが大きいと接着剤がめっき層表面の粗面の凸凹部分に回り込むため実効的な接着面積が高くなり、これが接着性の向上に寄与する。したがって本発明の合金化溶融亜鉛めっき銅板では、このような Al_2O_3 濃度が極めて高い凹状部分がめっき層表面に存在していても、全体として高い接着性を確保することができる。

【0018】また、本発明では Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ を0.05~1.5の範囲とすることにより、接着性をさらに良好なものとすることができる。 Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が1.5超では、接着性をより向上させるという観点からして、接着性を阻害する Al_2O_3 に対して接着性を向上させる作用を有するZnOの存在比率が相対的に不十分となり、より優れた接着性は得られない。一方、上記凹状部分を含めてめっき層表面には Al_2O_3 が不可避免的に存在するため、 Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ を0.05未満とすることは事実上できない。

【0019】また、さらに優れた接着性を得るためには、上述した条件に加えてめっき層表面の Al_2O_3 濃度とZnO濃度を下記①の形態に、さらに好ましくは下記②の形態に制御することが好ましい。

① 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であること

② 合金化溶融亜鉛めっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、 Al_2O_3 濃度とZnO濃度の比 $[\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]$ が0.05~0.85である部分のめっき層表面に占める面積率が25~80%であること

【0020】これら①、②は先に述べた凸状部分のより好ましい形態を規定したものであり、上述した銅板面全体の Al_2O_3 の平均濃度とZnOの平均濃度だけでなく、合金化溶融亜鉛めっき層表面の面積率で25~80%を占める凸状部分について、その Al_2O_3 濃度の低減化とZnO濃度の確保を規定したものである。上記①、②が規定する面積率が25%未満では、低 Al_2O_3 濃度で且つ高ZnO濃度である凸状部分の面積比率が少な過ぎるため、凸状部分を低 Al_2O_3 濃度化、高ZnO濃度化することによる接着力の改善効果が不十分となり、よ

り優れた接着性は得られない。一方、酸化物の組成および濃度を制御し得る凸状部分のめっき層表面に占める面積率は80%が上限であることから、上記①、②で規定する面積率も必然的に80%が上限となる。

【0021】また、凸状部分の Al_2O_3 濃度が35mol%を超えると、 Al_2O_3 濃度の低減化による接着剤/めっき層界面での接着力の改善効果が十分に得られず、接着性が劣る。同様に、凸状部分の ZnO 濃度が20mol%未満では、 ZnO による接着剤/めっき層界面間での接着力の改善効果が十分に得られず、この場合も接着性が劣る。一方、 Al_2O_3 濃度の下限と ZnO 濃度の上限については、先に述べたように、合金化溶融亜鉛めっきでは表面の Al_2O_3 濃度を5mol%未満、 ZnO 濃度を95mol%超の範囲に制御することはできない。

【0022】さらに、上記②のように Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~0.85であることを条件とすることにより、接着性のより優れた改善効果を期待できる。 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.85を超えると、接着性をより向上させるという観点からして、接着性を阻害する Al_2O_3 に対して接着性を向上させる作用を有する ZnO の存在比率が相対的に不十分となり、より優れた接着性は得られない。一方、凸状部分においても Al_2O_3 は不可避免的に存在するため、 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ を0.05未満とすることは事実上できない。

【0023】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層のFe含有率は7~20重量%とする。めっき層中の鉄含有率が7重量%未満では、めっき層表面に純亜鉛層(η相)が残存するためプレス成形時にめっき層のフレーキングが生じ、摩擦係数が上昇する結果、プレス成形性が劣化する。一方、めっき層中のFe含有率が20重量%を超えると鋼板/めっき層界面に脆いΓ相が生成するため、プレス成形時にめっき層が剥離しやすくなり、耐パウダリング性が劣化する。合金化溶融亜鉛めっき層の付着量は20~120g/m²の範囲とすることが望ましい。付着量が20g/m²未満では十分な耐食性が得られず、一方、付着量が120g/m²を超えると加工性、溶接性等が劣化する。

【0024】本発明が規定するような合金化溶融亜鉛めっき層表面の組成(Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度)を得る方法は種々考えられが、代表的な方法としては合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸化性溶液中に浸漬処理する方法、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を陰極電解または陽極電解処理する方法、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を特定の条件下で加熱する方法がある。このうち合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸化性溶液中に浸漬する方法では、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を過酸化水素、塩素酸、臭素酸、過マンガン酸カリウム、亜硝酸イオン等の酸化剤の中から選

ばれる1種または2種以上を合計で0.1~50g/l程度添加した処理液(水溶液)に浸漬させ、めっき層表面に酸化物を形成させる。この際、めっき層表面に形成される酸化物量は酸化剤の濃度、処理液への浸漬時間等によって実質的に決まるため、形成させるべき酸化物量に応じてこれらを制御する。

【0025】また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を加熱による方法では、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を大気雰囲気または酸素やオゾンを含む気体中で加熱し、めっき層表面に所望の酸化物を形成させる。この場合の加熱条件としては、めっき層とめっき鋼板素地との合金化反応が過度に進行せず、且つめっき層表面の酸化が促進するような温度範囲が望ましく、このような観点から350~400℃の範囲の加熱温度が推奨される。また、めっき層表面に形成される酸化物量は加熱温度、加熱時間、加熱雰囲気中の酸素(またはオゾン)濃度等により実質的に決まるため、形成させるべき酸化物量に応じてこれらを制御する。

【0026】また、以上述べた2つの方法を併用することによっても目的とする合金化溶融亜鉛めっき層表面の組成が得られる。なお、鋼板に溶融亜鉛めっきする際の亜鉛めっき浴中のAl含有率は0.05~0.3重量%とすることが好ましい。めっき浴中のAl含有率が0.05重量%未満または0.3重量%超では、合金化を均一に行なうことができず、耐食性、プレス成形性等が劣化する。

【0027】なお、本発明が規定する合金化溶融亜鉛めっき層表面の Al_2O_3 濃度や ZnO 濃度を測定するための方法は特に限定されるものではないが、これらの濃度は、例えばX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、二次イオン質量分析法(SIMS)等を用いて測定することができる。例えばAESで測定する場合には、表面に付着した汚染層をArイオンスパッタリングで除去した後、測定すべき各元素のスペクトルを測定する。測定されたAlのスペクトルを酸化物として存在するAlの成分と金属として存在するAlの成分とにピーク分離し、同様に、測定されたZnのスペクトルを酸化物として存在するZnの成分と金属として存在するZnの成分とにピーク分離する。これらスペクトルの強度について相対感度因子補正を行い、めっき層表面に存在する Al_2O_3 と ZnO の濃度を求める。また、 Al_2O_3 および ZnO が特定の濃度で存在している領域の割合(面積率)は、AESによる面分析を行い、それぞれの酸化物の分布を測定することにより求める。

【0028】

【実施例】溶融亜鉛めっきラインにおいて、板厚0.8mmの低炭素アルミキルド鋼板に以下のような条件で溶融亜鉛めっきおよび合金化処理を施し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

めっき浴組成: Al: 0.1~0.2重量%, 残部: Z

n

めっき浴温度: 460℃

合金化条件: 450~600℃の温度範囲で加熱を行い、めっき層のFe含有率が所定値となるように加熱時間を調整した。

これらの合金化溶融亜鉛めっき鋼板の一部に対して、ラボ圧延機を用いて伸延率5%以下の範囲で調質圧延を施した。なお、No. 12、No. 17、No. 19、No. 42~No. 47については調質圧延を行わなかった。次いで、大気中において350~400℃の加熱処理または酸化剤溶液への浸漬処理を行い、めっき層表面の Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の調整を行った。また、比較例であるNo. 31とNo. 32については、調質圧延した後、めっき表面の酸化物を取り除くためにアルカリ溶液への浸漬処理を行ない、しかる後、酸素を含有する雰囲気中において300℃で加熱を行った。

【0029】このようにして得られた各供試材について、めっき層表面の Al_2O_3 および ZnO の濃度を測定するとともに、接着強度の測定とその測定値に基づく接着性の評価を行った。その結果を、各供試材のめっき量、めっき層のFe含有率、めっき層表面の組成および濃度とともに、表1~表5に示す。なお、めっき層表面の Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度の測定と、接着強度の測定および接着性の評価は以下のようにして行った。

【0030】(1) めっき層表面の Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度の測定

AESにより、表面に付着した汚染層をArイオンによって0.5分のスパッタリングで除去した後、測定すべき各元素のスペクトルを測定した。測定されたAlのスペクトルを酸化物として存在するAlの成分と金属として存在するAlの成分とにピーク分離し、同様に、測定されたZnのスペクトルを酸化物として存在するZnの成分と金属として存在するZnの成分とにピーク分離した。これらスペクトルの強度について相対感度因子補正を行なった後、僅かに見られた汚染に起因するCとArを除いて、めっき層表面での Al_2O_3 と ZnO の濃度を求めた。なお、スパッタ速度の標準試料としては SiO_2 薄膜を用い、そのスパッタ速度は4.5nm/minであった。また、 Al_2O_3 および ZnO が特定の濃度で存在している領域の面積率は、AESにおいてビーム径が0.5mmに絞られた電子ビームによりめっき表面を

走査し、それぞれの酸化物の分布を測定することにより求めた。

【0031】(2) 接着強度の測定

図1に示すように2枚の供試材(サイズ: 200mm×25mm)を、両供試材間に0.15mmのスペーサーを介することで接着剤厚が0.15mmとなるようにして接合した試験体を作成し、この試験体に対して150℃×10分の焼付を行なった。この焼付後の試験体について、これを構成する両供試材を引張り試験機を用いて200mm/minの速度で引っ張り、両供試材が剥離する際の平均剥離強度を測定した。なお、接着剤は塩化ビニル樹脂系のヘミング用アドヒシブを用いた。このようにして測定された平均剥離強度に基づき、接着性を以下のように評価した。

◎ : 剥離時の平均剥離強度が7.0kgf/25mm以上

○ : 剥離時の平均剥離強度が5.0kgf/25mm以上、7.0kgf/25mm未満

○- : 剥離時の平均剥離強度が4.5kgf/25mm以上、5.0kgf/25mm未満

△ : 剥離時の平均剥離強度が3.0kgf/25mm以上、4.5kgf/25mm未満

× : 剥離時の平均剥離強度が3.0kgf/25mm未満

【0032】表1~表5によれば、本発明例であるNo. 1~No. 13、No. 23~No. 41は優れた接着性が得られている。また、これらの本発明例のなかでも、めっき層表面の Al_2O_3 の平均濃度と ZnO の平均濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~1.5であり、さらにめっき層表面において Al_2O_3 濃度が5~35mol%で且つ ZnO 濃度が20~95mol%であって、 Al_2O_3 濃度と ZnO 濃度の比 $[Al_2O_3/ZnO]$ が0.05~0.85である部分の面積率が25~80%であるNo. 1~No. 10、No. 23~No. 38は、特に優れた接着性が得られている。これに対して、めっき層表面の Al_2O_3 濃度および ZnO 濃度が本発明条件を満足していない各比較例はいずれも接着性が劣っている。

【0033】

【表1】

表 1

区分	No.	めつき層		めつき層表面				接着力		備考
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X *1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 *2	平均ZnO 濃度 *2	Al ₂ O ₃ /ZnO *3	Y *4	Z *5	
本発明例	1	30	11.5	64	34	63	0.54	38	32	—
	2	30	15.8	61	41	43	0.95	42	39	—
	3	45	7.5	52	42	38	1.11	50	46	—
	4	60	7.5	48	28	34	0.82	54	50	—
	5	60	9.7	46	18	20	0.90	56	51	—
	6	60	11.8	38	24	67	0.36	62	58	—
	7	60	12.8	62	34	65	0.52	40	35	—
	8	60	17.3	65	44	41	1.07	35	35	—
	9	90	7.5	64	36	45	0.80	38	33	—
	10	90	11.5	28	43	50	0.86	73	69	—
	11	30	11.5	68	42	25	1.68	35	2	—
	12	60	12.8	71	47	22	2.14	33	5	—
	13	90	9.7	65	43	27	1.59	35	0	—

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位: mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

表 2

区 分	No	めつき層		めつき層表面				接着力		備考
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X #1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 #2	平均ZnO 濃度 #2	Al ₂ O ₃ /ZnO #3	Y #4	Z #5	
比較 例	14	30	7.5	65	52	32	1.63	36	33	△
	15	30	11.5	72	58	27	2.15	28	28	×
	16	45	12.8	71	54	30	1.80	30	27	×
	17	45	17.5	75	62	31	2.00	25	25	×
	18	60	9.7	68	53	24	2.21	33	30	×
	19	60	12.8	78	57	37	1.54	23	18	△
	20	90	12.8	66	53	31	1.71	32	33	×
	21	60	11.8	0	24	67	0.36	100	100	△
	22	45	12.8	0	26	61	0.43	100	100	△

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*1 従来技術3に相当する比較例

表 3

区 分	Na	めつき層		めつき層表面					接着力		備考	
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X *1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 *2	平均ZnO 濃度 *2	Al ₂ O ₃ /ZnO *3	Y *4	Z *5	評価		接着強度 (kgf/25mm)
本 発 明 例	23	30	7.5	58	24	32	0.77	45	40	◎	8.8	—
	24	30	11.5	64	34	62	0.55	36	36	◎	7.0	—
	25	30	15.8	55	41	43	0.95	43	39	○	5.3	—
	26	45	7.5	48	42	38	1.11	52	48	○	6.5	—
	27	45	11.5	69	42	47	0.88	31	31	○	5.1	—
	28	45	12.8	62	44	47	0.94	38	38	○	6.7	—
	29	45	17.5	48	18	24	0.75	35	28	○	6.1	—
	30	60	7.5	46	28	34	0.82	52	52	◎	8.0	—
	31	60	9.7	65	41	40	1.02	54	54	◎	7.5	—
	32	60	11.5	38	41	54	0.75	35	35	◎	7.8	—
	33	60	11.8	62	38	53	0.71	62	62	◎	9.6	—
34	60	12.8	56	34	65	0.52	38	38	◎	7.5	—	
35	60	17.3	64	44	41	1.07	44	35	○	6.1	—	

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]

*4 Y : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*5 Z : Al₂O₃濃度が5~35mol%で且つZnO濃度が20~95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05~0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

表 4

区 分	No.	め っ き 層		め っ き 層 表 面					接 着 性		備考	
		付着量 (g/m ²)	Fe量 (%)	X #1	平均Al ₂ O ₃ 濃度 #2	平均ZnO 濃度 #2	Al ₂ O ₃ /ZnO #3	Y #4	Z #5	評価		接着強度 (kgf/25mm)
本 発 明 例	36	90	7.5	64	36	45	0.80	36	36	○	6.2	—
	37	90	11.5	38	36	55	0.65	72	72	◎	10.4	—
	38	90	15.8	58	36	46	0.78	41	41	◎	7.6	—
	39	30	11.5	73	42	28	1.49	27	5	○—	4.9	—
	40	60	12.8	75	44	27	1.64	25	6	○—	4.6	—
	41	90	9.7	70	43	27	1.59	31	0	○—	4.8	—
	42	30	11.5	81	58	27	2.15	19	18	×	2.4	—
比 較 例	43	45	17.5	82	54	30	1.80	18	15	×	1.4	—
	44	60	12.8	88	57	37	1.54	12	12	×	2.4	—
	45	60	11.5	82	57	37	1.54	18	18	×	1.3	—
	46	60	17.3	81	53	24	2.21	19	19	×	2.6	—
	47	90	11.5	81	53	31	1.71	19	19	×	2.9	—

*1 X : Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.85を超える部分のめつき層表面に占める面積率(%)

*2 単位 : mol%

*3 Al₂O₃の平均濃度とZnOの平均濃度との比[Al₂O₃/ZnO]*4 Y : Al₂O₃濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%である部分のめつき層表面に占める面積率(%)*5 Z : Al₂O₃濃度が5～35mol%で且つZnO濃度が20～95mol%であって、Al₂O₃濃度とZnO濃度の比[Al₂O₃/ZnO]が0.05～0.85である部分のめつき層表面に占める面積率(%)

【0037】

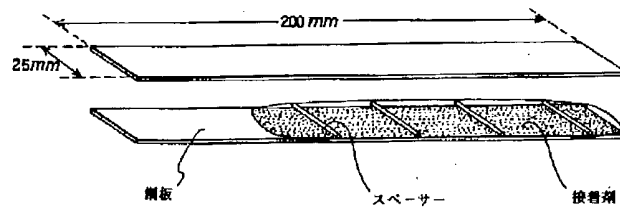
【発明の効果】以上述べたように本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板どうしの重ね合せ部を接着剤で接合した後に低温で塗装焼付した場合でも優れた接着性を示し、しかも、従来技術のように2層以上のめっき層を設けたり或いは酸化物の除去処理を行ったりする必要が*

*ないため低コストに製造することでき、このため特に自動車用途等において工業上極めて有用な素材鋼板となり得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において接着強度の測定に用いた試験体を示す説明図

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 淳一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本銅管株式会社内

(72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本銅管株式会社内
(72)発明者 川口 博史
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内